

**PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR PHOTO-SPACER**

**Patent number:** JP2002131902  
**Publication date:** 2002-05-09  
**Inventor:** OMORI HIROKI; TANI MIZUHITO  
**Applicant:** TOPPAN PRINTING CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** G03F7/031; C08F2/44; C08F2/50; C08F291/00;  
G02B5/20; G02F1/1339; G03F7/027; G03F7/029;  
G03F7/032  
- **europaean:**  
**Application number:** JP20000325493 20001025  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2002131902**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photosensitive resin composition giving photo-spacers that do not cause an aligning film to include bubbles, assure stable rubbing near them and have a high mechanical strength.

**SOLUTION:** A photopolymerization initiator in the photosensitive resin composition for photo-spacers is an  $\alpha$ -aminoketone-based photopolymerization initiator or contains a thioxanthone-based photopolymerization initiator.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-131902

(P2002-131902A)

(43) 公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
G 0 3 F 7/031		G 0 3 F 7/031	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 2 H 0 4 8
2/50		2/50	2 H 0 8 9
291/00		291/00	4 J 0 1 1
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-325493(P2000-325493)

(22) 出願日 平成12年10月25日(2000.10.25)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 大森 宏紀

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 谷 瑞仁

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトスペーサ用感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】フォトスペーサに影響されて配向膜が気泡を抱き込んだり、フォトスペーサ近傍のラビング処理が不安定性なものとならず、且つ機械的強度の高いフォトスペーサとなるフォトスペーサ用感光性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】フォトスペーサ用感光性樹脂組成物の光重合開始剤が $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤であること。また、チオキサソロン系光重合開始剤を含有すること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】液晶表示装置を構成するカラーフィルタ側基板もしくはTFT側基板にフォトスペーサを形成する際に用いる、アルカリ可溶性樹脂、光重合開始剤、光重合性モノマーを主成分とするフォトスペーサ用感光性樹脂組成物であって、該光重合開始剤が $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤であることを特徴とするフォトスペーサ用感光性樹脂組成物。

【請求項2】前記光重合開始剤が、 $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤100重量%に対し、チオキサンソン系光重合開始剤を5～50重量%含有することを特徴とする請求項1記載のフォトスペーサ用感光性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置に用いるフォトスペーサ形成用の材料として好適な感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の液晶表示装置の技術においては、カラーフィルタ側基板と薄膜トランジスタ（TFT）側基板の両基板間に液晶層の厚みを保つために、スペーサと呼ばれるガラス又は樹脂製の透明球状体粒子（ビーズ）をセル内部に散布している。このスペーサは透明な粒子であることから、画素内に液晶と一諸にスペーサが入っていると、黒色表示時にスペーサ粒子を介して光が漏れてしまい、また、液晶が封入されている両基板間にスペーサ粒子が存在することによって、スペーサ粒子近傍の液晶分子の配向が乱され、この部分で光漏れを生じ、液晶表示装置のコントラストが低下し表示品質に悪影響を及ぼすといった問題を有している。また、例えば、強誘電性液晶のように、両基板間の間隔（液晶層の厚み）が狭い液晶表示装置においては、このスペーサ粒子を用いて両基板間の間隔を均一に精度よく保つことは困難なことである。

【0003】このような問題を解決する技術として、例えば、感光性樹脂を用い、部分的なパターン露光～現像というフォトファブリケーション法により、所望の位置、例えば、画素間の格子パターン状の遮光膜ブラックマトリクス位置に、柱状の樹脂製スペーサを形成する方法が提案されている。このようなスペーサを以下フォトスペーサという。このフォトスペーサは、画素を避けた位置に形成できるので、上記のような表示品質に悪影響を及ぼすことがなくなり、表示品質の向上が望める。また、液晶表示装置のパネルとしての機械的強度や耐衝撃性が向上したものとなり、大型の液晶表示装置においては好ましいものとなる。

【0004】一方、このフォトスペーサを用いた際には以下のような問題がある。すなわち、液晶表示装置においては、両基板間の液晶分子の配向を制御するために、液晶表示装置を構成する両基板上、例えば、カラーフィ

ルタ上に形成されたポリイミドなどの配向膜の表面をバフ布などでラビング処理を行うが、フォトスペーサを設けた後の配向膜の形成時に、例えば、フォトスペーサの断面形状が柱状、すなわち、フォトスペーサの下部から上部まで一様な幅を有する断面形状のフォトスペーサであると、このフォトスペーサに影響されてポリイミドの配向膜が気泡を抱き込んでしまうことがある。加えて、フォトスペーサ近傍のラビング処理が不安定なものとなり表示品質を劣化させるおそれがある。

【0005】また、更に、フォトスペーサに対する要望としては、単位面積当たりの機械的強度をできるだけ高くしたいといったものがある。この要望は、例えば、液晶表示装置を構成する両基板を貼り合わせる際に、両基板の周辺部にシール部を設け、両基板間の間隔ができるだけ平行になるようにして、上下定盤間に力を加えシール部及びフォトスペーサを圧着し貼り合わせるが、このフォトスペーサの機械的強度が弱いと間隔が均一にならず、液晶表示装置としては表示品質が劣化し、例えば、色むらが顕著なものになってしまうので、これを回避するためのものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記要望を叶え、上記問題を解決するためになされたものであり、機械的強度を高くしたフォトスペーサを形成することのできる、且つ基板上に配向膜を形成する際に、予め形成されたフォトスペーサに影響されてポリイミドの配向膜が気泡を抱き込んでしまうことがなく、また、配向膜の表面にラビング処理を行う際に、フォトスペーサ近傍のラビング処理が不安定にならず、基板上に配向膜を形成しラビング処理を行うことのできるフォトスペーサ用感光性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、液晶表示装置を構成するカラーフィルタ側基板もしくはTFT側基板にフォトスペーサを形成する際に用いる、アルカリ可溶性樹脂、光重合開始剤、光重合性モノマーを主成分とするフォトスペーサ用感光性樹脂組成物であって、該光重合開始剤が $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤であることを特徴とするフォトスペーサ用感光性樹脂組成物である。

【0008】また、本発明は、上記発明によるフォトスペーサ用感光性樹脂組成物において、前記光重合開始剤が、 $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤100重量%に対し、チオキサンソン系光重合開始剤を5～50重量%含有することを特徴とするフォトスペーサ用感光性樹脂組成物である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明によるフォトスペーサ用感光性樹脂組成物を、その実施形態に基づいて詳細に説明する。本発明におけるアルカリ可溶性樹脂とは、

パターン露光後の現像において、非露光部がアルカリ性現像液により溶解除去できる樹脂を言い、具体的には、アクリル酸を含む(メタ)アクリル系樹脂、マレイン酸系樹脂、ロジン系樹脂などがあげられる。本発明の場合、とりわけ(メタ)アクリル系樹脂が適している。

【0010】また、光重合性モノマーとは、露光することと重合するモノマーであって、具体的には、多官能アクリレート一群、すなわちペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートのカプロラクトン付加物のヘキサ(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレートなどがあげられる。

【0011】また、 $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤としては、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]2-モルフォリノプロパン-1-オン(イルガキュア907:チバスペシヤリティーケミカルズ社製:商品名)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン(イルガキュア369:チバスペシヤリティーケミカルズ社製:商品名)などがあげられる。これらの $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤は、フォトスペーサに腰の強さ、すなわち、フォトスペーサ自体の単位面積当たりの機械的強度を与えるものである。具体的には、フォトスペーサ1個あたり10mN/100 $\mu$ m<sup>2</sup>の荷重を加えたとき、フォトスペーサの縦方向の塑性変形量がフォトスペーサの高さ5.0 $\mu$ mに対し0.15 $\mu$ m以下にまで強化できる。

【0012】また、都合の良いことに、 $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤はフォトスペーサの上面の硬化を促進し、上面を平坦にする作用がある。この作用は、上からの圧力に抗すべきフォトスペーサにとっては、望ましい作用と言える。なぜならば、フォトスペーサの上面が凸状に膨れていると、上からの圧力が頭頂部の狭い面積に集中してかかり、その結果、フォトスペーサの塑性変形量が大きくなったり、割れたりして、両基板間の均一な間隔が得にくくなるからである。

【0013】また、本発明においては、上記の $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤とともにチオキサントン系光重合開始剤を併用することが推奨される。チオキサントン系光重合開始剤としては、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等があげられる。

【0014】これらのチオキサントン系光重合開始剤を用いることにより、柱状のフォトスペーサの縦方向断面の本来の長方形を、上部よりも下部の幅が大きくなった縦方向断面が台形の形状とすることができる。縦方向断

面が台形のフォトスペーサは、形状がなだらかなものとなり、フォトスペーサ形成後にポリイミドの配向膜を塗布しても、フォトスペーサが悪影響を及ぼすことなく、ポリイミドの塗布膜が気泡を抱き込んでしまうことがなくなる。加えて、フォトスペーサ近傍のラビング処理が安定したものとなり、表示品質を劣化させるおそれなくなる。

【0015】チオキサントン系光重合開始剤の添加量は、前記の $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤100重量%に対し、5~50重量%が適当である。チオキサントン系光重合開始剤を添加するほど、縦方向断面の台形の底辺と側辺とのなす角(テーパ角) $\theta$ が小さくなり、台形の側辺が傾く傾向にある。その値は、上記の添加量では、約30°< $\theta$ <約90°の範囲が対応する。そして、この範囲で制御できることが実用的である。

【0016】

【実施例】<実施例1>

(各色感光性樹脂組成物の調製) 2-エチルヘキシルアクリレート 40g、メチルメタアクリレート 40g、メタクリル酸 20g、シクロヘキサノン 300g、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル 0.5gを窒素気流中で攪拌しながら80℃で5時間加熱反応させ粘調な液体を得た。この液体100gに対して、青色色剤(BASF社製、フタロシアニンブルー) 25g、分散剤(ゼネカ(株)製:商品名「ソルスパス24000」) 5g、シクロヘキサノン 100g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 20g、ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 3g、ビミダゾール誘導体(保土ヶ谷化学(株)製:商品名「B-CIM」) 5gを加え、青色感光性樹脂組成物を得た。また、青色色剤のフタロシアニンブルーに代えて、赤色色剤(チバガイギー社製、アントラキノンレッド)を用いて赤色感光性樹脂組成物を得、さらに緑色色剤(ヘキスト社製、フタロシアニングリーン)を用いて緑色感光性樹脂組成物を得た。

【0017】(フォトスペーサ用感光性樹脂組成物の調製) アルカリ可溶性樹脂として、アクリレート樹脂(ダイセル化学工業(株)社製:商品名「サイクロマーP-ACA200M」)、光重合性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(東亜合成(株)製:商品名「M400」)、 $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤として、イルガキュア907(チバスペシヤリティーケミカルズ社製:商品名)もしくはイルガキュア369(チバスペシヤリティーケミカルズ社製:商品名)、希釈溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用い、攪拌溶解させることで表1に示す組成1、組成2、組成3、組成4の配合比にてフォトスペーサ用感光性樹脂組成物を4種調製した。

【0018】

【表1】

成 分	実 施 例 1			
	組成1	組成2	組成3	組成4
ACA200M	100g	100g	100g	100g
M400	40g	40g	40g	40g
Irg907	5g	5g	5g	-
Irg369	-	-	-	5g
Irg784	-	-	-	-
Irg2959	-	-	-	-
DITX	-	0.5g	2g	-
PGMAc	300g	300g	300g	300g

【0019】(カラーフィルタの作製) まず、樹脂ブラックマトリクス基板上に上記青色感光性樹脂組成物をスピンコーターで乾燥膜厚1.5 $\mu$ mになるように全面塗布し、80℃でプレベイクを行ない、ニコン社製アライナーにより超高圧水銀灯で露光量100mJ/cm<sup>2</sup>になるようにパターン露光した。露光後、0.5wt%の水酸化ナトリウム水溶液により現像し、青色パターンを形成し、230℃、1時間の加熱定着を行なった。さらに同様にして赤色パターン、緑色パターンを形成し、青、赤、緑の各着色パターンを形成した。得られた青、赤、緑の各着色パターンが形成された基板上に、スパッタリング法にてITO膜を形成し、液晶表示装置用カラーフィルタを得た。ITO膜厚は150nmであり、表面抵抗は20 $\Omega$ /cm<sup>2</sup>であった。

【0020】(フォトスペーサの作製) こうして得たれたカラーフィルタのITO面に、上記フォトスペーサ用

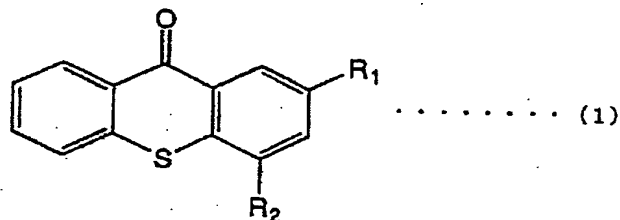
感光性組成物を600~1000rpmでスピンコートし、5.0 $\mu$ mの膜厚を得た。その後70℃、15分のプレベイクを行なった。得られた基板に10 $\mu$ m角のドットパターンマスクを介し、精度良くアライメントを行ない、コート面側から露光(30~80mJ/cm<sup>2</sup>)し、2.5wt%の炭酸ナトリウム水溶液で現像し、現像後良く水洗した。水洗乾燥後、230℃、30分間ベイクを行ない、非表示部にパターン状のフォトスペーサを得た。組成1、組成2、組成3、組成4共に、形成したフォトスペーサは上面平坦性に優れたものであった。さらにチオキサンソン系光重合開始剤ジイソプロピルチオキサンソン(DITX)を添加した組成2、組成3は組成1と比べ、さらに高精度にテーパー角を制御することができた。

【0021】(液晶表示装置の作製) 組成1、組成2、組成3、組成4の感光性樹脂組成物を用いた、フォトスペーサが設けられた4種のカラーフィルタのITO膜上にポリイミド系配向膜を設け、ラビング処理を施した。また、対向するTFT側基板についてもポリイミド系の配向膜を設け、ラビング処理を施し、この2枚の基板をエポキシ接着剤をシール剤として用い張り合わせた後にシール部に設けられた注入口から液晶を注入した。液晶注入後、注入口を封止し、偏光板を両基板の外側に貼りあわせて4種の液晶表示装置を作成した。

【0022】得られたフォトスペーサが設けられた液晶表示装置の表示品質は、表示むらが無く一様に良好であった。表示面の一部を指で押したところ、押した前後で表示品質に変化がなかった。特に、組成2、組成3は、組成1に比べ耐圧強度、配向膜塗布性、表示品質に優れていた。また、この液晶表示装置は、-40℃で1週間放置しても気泡の発生は見られなかった。なお、チオキサンソン系光重合開始剤は、下記に示す化合物(1)に記載の化合物全てにおいて同様の効果が確認できた。

【0023】

【化1】



R1=H, R2=H  
R1=Cl, R2=H  
R1=Me, R2=H  
R1=iPr, R2=H

R1=Me, R2=Me  
R1=Cl, R2=Cl  
R1=Et, R2=Et  
R1=iPr, R2=iPr

【0024】<比較例1>

(フォトスペーサ用感光性樹脂組成物の調製) アルカリ

可溶性樹脂としてアクリレート樹脂（ダイセル化学工業（株）社製：商品名「サイクロマーP-ACA200M」）、光重合性モノマーとしてジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（東亜合成（株）製：商品名「M400」）を用い、光重合開始剤には、組成1としてメタロセン系光重合開始剤「イルガキュア784」を用い、組成2として $\alpha$ -ヒドロキシケトン系光重合開始剤「イルガキュア2959」（いずれもチバスペシヤリティーケミカルズ社製：商品名）を用いた。希釈溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用い、表2に示す組成にてフォトスペーサ用感光性樹脂組成物の調製した。

【0025】

【表2】

成 分	比 較 例 1	
	組成1	組成2
ACA200M	100g	100g
M400	40g	40g
Irg907	-	-
Irg369	-	-
Irg764	5g	-
Irg2959	-	5g
DITX	-	-
PGMAc	300g	300g

【0026】（フォトスペーサの作製）得られたフォトスペーサ用感光性樹脂組成物を、実施例1に記載のカラーフィルタのITO面上に、600～1000rpmでスピンコートし、5.0 $\mu$ mの膜厚を得た。その後70℃、15分のプレベークを行なった。得られた基板に10 $\mu$ m角のドットパターンマスクを介し、精度良くアライメントを行ない、コート面側から露光（50～500mJ/cm<sup>2</sup>）し、2.5wt%の炭酸ナトリウム水溶液で現像し、現像後良く水洗した。水洗乾燥後、230℃、30分間ベークを行ない、非表示部に組成1、組成2によるパターン状のフォトスペーサを得た。

【0027】（液晶表示装置の作製）組成1、組成2のフォトスペーサ用感光性樹脂組成物を用いたフォトスペーサが設けられたカラーフィルタのITO膜上にポリイミド系配向膜を設け、ラビング処理を施した。また、対向するTFT側基板についてもポリイミド系の配向膜を

設けラビング処理を施し、この2枚の基板をエポキシ接着剤をシール剤として用い貼り合わせた後にシール部に設けられた注入口から液晶を注入した。液晶注入後、注入口を封止し、偏光板を基板の外側に貼りあわせて液晶表示装置を作成した。

【0028】組成1、組成2を用いた、フォトスペーサが設けられた液晶表示装置の表示品質は、表示むらが発生し良好な表示品質が得られなかった。また、表示面の一部を指で押したところ、押した前後で表示品質に変化が見られ、表示むらが発生した。また、この液晶表示装置をマイナス40℃で1週間放置したところ、組成2を用いた液晶表示装置に気泡が発生し不良となった。

【0029】表3及び表4に、実施例1、及び比較例1におけるフォトスペーサの形状、及びパネル特性を示す。

【0030】

【表3】

		実 施 例 1			
		組成1	組成2	組成3	組成4
パターン形成露光量		80mJ	50mJ	30mJ	50mJ
形状	上面平坦性	◎	◎	◎	△
	角θ	○	◎	◎	◎
パネル特性	配向膜塗布性	○	◎	◎	◎
	配向均一性	◎	◎	◎	○
	耐圧強度	○	◎	◎	○
	表示品質	○	◎	◎	○

◎：極めて良好

○：良好

△：不良

【0031】

【表4】

		比較例 1	
		組成 1	組成 2
パターン形成装置		300mJ	500mJ
形状	上平特性	△	○
	内凹	◎	△
パネル特性	配向膜特性	○	△
	配向均一性	△	○
	耐圧強度	△	△
	表示品質	△	△

◎:極めて良好

○:良好

△:不良

【0032】

【発明の効果】本発明は、アルカリ可溶性樹脂、 $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤、光重合性モノマーを主成分とするフォトスペーサ用感光性樹脂組成物であるので、フォトスペーサの上面を平坦にすることができ、フォトスペーサの塑性変形量が大きくなったり、割れたりして、両基板間の間隔が不均一な間隔となることはない。また、フォトスペーサに腰の強さを与えるので、機械的強度が高くなる。

【0033】また、本発明は、上記フォトスペーサ用感光性樹脂組成物において、光重合開始剤が、 $\alpha$ -アミノケトン系光重合開始剤とチオキサントン系光重合開始剤であるので、フォトスペーサの塑性変形量が大きくなったり、割れたりして、両基板間の間隔が不均一な間隔となることはなく、また、機械的強度が高くなり、且つ、フォトスペーサの縦方向断面が台形となり、フォトスペーサ形成後にポリイミドの配向膜を塗布しても、フォトスペーサが悪影響を及ぼすことなく、ポリイミドの塗布膜が気泡を抱き込んでしまうことがなくなる。加えて、フォトスペーサ近傍のラビング処理が安定したものとなり、表示品質を劣化させるおそれなくなる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

FI

ターコード (参考)

G 0 2 F 1/1339

5 0 0

G 0 2 F 1/1339

5 0 0

G 0 3 F 7/027

5 0 2

G 0 3 F 7/027

5 0 2

7/029

7/029

7/032

7/032

Fターム(参考) 2H025 AB13 AC01 AD01 BC14 BC32

BC42 CA01 CA09 CA27 CB10

CB14 CB52 FA03 FA17

2H048 BA45 BA48 BB08 BB10 BB42

2H089 MA03X QA15 TA04 TA12

4J011 PA57 PA69 PA70 PB40 PC02

PC08 QA23 QA24 QA25 RA03

RA04 RA10 RA14 SA05 SA15

SA64 SA78 UA01 VA01 WA01

4J026 AA08 AA45 AA52 AC09 AC23

BA17 BA27 BA28 DB06 DB11

DB36 EA06 GA08